

X3
PCT/PTO 03 SEP 2004

REC'D	17 APR 2003
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 09 987.1

Anmeldetag: 07. März 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Thermisch stabile Polyalkylenglycole als
Schmiermittel für Kältemaschinen

IPC: C 10 M 105/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. September 2002
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung**5 Thermisch stabile Polyalkylenglykole als Schmiermittel für Kältemaschinen**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch stabile Polyalkylenglykolgrundöle für Schmiermittel, und ihre Anwendung zur Formulierung von Schmiermitteln für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandter Anlagen, wie etwa Klimaanlagen.

10 Insbesondere betrifft die Erfindung thermisch stabile Schmiermittel für Kältemaschinen, die Kohlendioxid als Kältemittel verwenden.

Polyalkylenglykole, also Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, werden aufgrund ihrer hohen Viskositätsindizes, geringen Druck-Viskositäts-Abhängigkeiten 15 und niedrigen Pourpoints seit vielen Jahren als Basisöle für verschiedenste Schmiermittelanwendungen eingesetzt (J. Fahl, KI Luft und Kältetechnik 8, 2000, Seite 356-360). Im allgemeinen kommen dabei Formulierungen zum Einsatz, die Polyalkylenglykole als überwiegenden Bestandteil enthalten. Daneben enthalten die Formulierungen zur Optimierung der Eigenschaften eine Vielzahl von Additiven, wie 20 zum Beispiel Antioxidantien, Verschleißschutzadditive, EP-Additive und Alterungsschutzadditive.

Im Bereich der Kraftfahrzeugklimaanlagen werden für Anlagen, die mit dem Kältemittel R134A betrieben werden, zur Kompressorenschmierung beispielsweise 25 endständig mit Alkylgruppen veretherte Polyalkylenglykole (statistische Etylenoxid-/ Propylenoxid-Copolymere) verwendet. Aufgrund ihrer chemischen Struktur besitzen diese Schmierstoffe hervorragende Schmier- und Viskositätseigenschaften (J.Fahl, E. Weidner, KI Luft und Kältetechnik 10, 2000 Seite 478-481).

30 Die Synthese dieser Polyalkylenglykole, erfolgt im allgemeinen durch anionisch oder kationisch katalysierte, ringöffnende Copolymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und ggf. höheren aliphatischen Epoxiden, ausgehend von einem Initiator- oder Startmolekül mit aktiven/aciden Wasserstoffatomen. Zur Modifizierung der

Eigenschaften schließt sich an die Polymerisation gegebenenfalls noch eine Veretherung der resultierenden freien Hydroxygruppen mit Alkylresten an.

Aus ökologischen Erwägungen heraus wird derzeit versucht, Kältekompressoren mit

5 Kohlendioxid als Kälteträger zu entwickeln. Bedingt durch die im Vergleich zu R134A auftretenden höheren Drücke und Temperaturbelastungen im System bei Verwendung von CO₂ sowohl im über- als auch im unterkritischen Bereich, werden dort auch höhere Anforderungen an die thermische Belastbarkeit der Schmiermittel gestellt.

10

Die bisher vor allem für R134A Systeme als Schmiermittel verwendeten Polyalkylen glykol-Typen zeigen einen Pourpoint von unter –35°C, das heißt sie verlieren ihre Fließfähigkeit erst bei sehr tiefen Temperaturen. Darüber hinaus ist ihre Viskosität wesentlich weniger temperaturabhängig wie bei auf Mineralöl

15 basierenden Schmiermitteln. Sie sind also in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar. Ihre thermische Stabilität ist jedoch für viele Anwendungen nicht ausreichend. Insbesondere sind sie den thermischen Belastungen, die in Kälteanlagen, die mit CO₂ betrieben werden, vorherrschen, nicht ausreichend gewachsen, wie in WO-A-99/13032 offenbart.

20

Aromatische Polyether, wie z.B. Polyphenylether zeigen hervorragende thermische Stabilitäten, haben jedoch für die Anwendung als Schmiermittel bei tiefen Temperaturen unzureichende Pourpoints bis zu –20°C und eine zu starke Viskositäts-Temperaturabhängigkeit. (F. Wunsch in "Einsatz synthetischer

25 Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten in der Industrie", Techn. Akademie Esslingen, 1998).

In EP-A-0 311 881 und US-4 360 144 wird die Anwendung von Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymeren mit aromatischen Startmolekülen R und freien

30 Endhydroxygruppen als Flussmittel zur Herstellung von Leiterplatten mit erhöhter thermischer Stabilität beschrieben. Die Anwendung dieser Verbindungsklasse als thermisch stabile Schmiermittelbasisöle wird jedoch nicht offenbart. Darüber hinaus ist für die Anwendung dieser Verbindungen als Flussmittel das Vorhandensein von

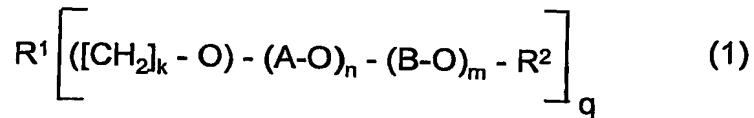
freien Hydroxygruppen entscheidend. Ein tiefer Pourpoint und eine flache Viskositäts-Temperatur-Charakteristik sind dagegen unerheblich.

Aufgabe der Erfindung war es somit, thermisch stabile Basisöle für die Anwendung
5 und Formulierung von Kältekompessorenölen, insbesondere für die Verwendung zusammen mit CO₂ als Kältemedium zu entwickeln.

Ein erfindungsgemäßes Kältekompessorenöl sollte einen Pourpoint, gemessen nach DIN 51597/ISO 2909, von unter –25°C und eine thermische Stabilität
10 aufweisen, die einen Einsatz bei Temperaturen von über 220°C ermöglicht. Darüber hinaus sollte eine möglichst geringe Viskositäts-Temperaturabhängigkeit bestehen, also die Viskosität als Funktion der Temperatur eine möglichst geringe Steigung aufweisen. Vordringliche Aufgabe war jedoch die Verbesserung der thermischen Stabilität im Vergleich zu konventionellen Polyalkylenglykolölen, die bei dieser
15 Verbindungsklasse durch den Gewichtsverlust in Folge thermisch oxidativer Zersetzung mittel Thermogravimetrie bestimmt werden kann. Ein weiteres Indiz für die Erhöhung der thermischen Stabilität ist die Erhöhung des Flammpunkts.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von
20 Alkylenoxidaddukten an aromatische Initiatormoleküle, welche 2 oder mehr acide H-Atome aufweisen, als Schmiermittel für Kältemaschinen diese Aufgabe gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel 1
25



worin

- R¹ ein aromatischer Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen
- 30 R² Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Aryl
- A ein Ethylenrest
- B ein iso-Propylenrest

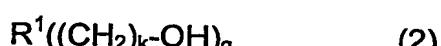
k null, 1 oder 2
 (n+m) eine Zahl von 3 bis 20, wobei n mindestens gleich 1 ist, und
 q 2, 3 oder 4 bedeuten,
 und worin, wenn m und n beide größer als null sind, die Abfolge der Ethylen-
 5 und Propyleneinheiten statistisch ist,
 als Basisöl zur Formulierung von Schmiermitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Betrieb von
 Kältemaschinen, wobei eine Verbindung der Formel 1 als Schmiermittel benutzt
 10 wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel 1, worin R²
 für eine C₁- bis C₁₈-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppe steht.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Schmiermittel für Kältemaschinen,
 Wärmepumpen und verwandte Anlagen; wie etwa Klimaanlagen, die zwischen 80
 und 100 Gew.-% Verbindungen der Formel 1 enthalten. Insbesondere betrifft die
 Erfindung thermisch stabile Schmiermittel für solche Kältemaschinen, die
 Kohlendioxid als Kältemittel verwenden. Neben den Verbindungen der Formel 1
 20 können die Schmiermittel die üblichen Additive, wie zum Beispiel Antioxidantien,
 Verschleißschutz additive, EP-Additive und/oder Alterungsschutz additive enthalten.

R¹ ist ein aromatischer Rest, der aus einer aromatischen Verbindung mit 2, 3 oder 4
 25 aciden Wasserstoffatomen abgeleitet werden kann, welche die Formel 2

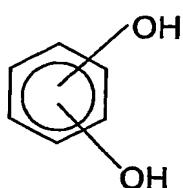


aufweist. Die Zahl der aciden Wasserstoffatome entspricht q. Unter aciden
 Wasserstoffatomen werden solche Wasserstoffatome verstanden, die in wässriger
 30 Lösung unter Bildung von Säure abgespalten werden. R¹ kann von einer
 einkernigen, einer mehrkernigen (nicht kondensierten) oder einer kondensierten
 aromatischen Verbindung abgeleitet sein. Die aciden Wasserstoffatome sind an
 Sauerstoffatome gebunden.

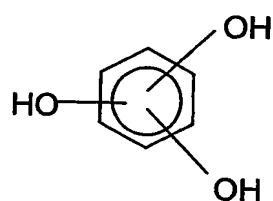
Beispiele für einkernige aromatische Verbindungen, von denen R¹ abgeleitet sein kann, sind

a) Hydroxybenzole

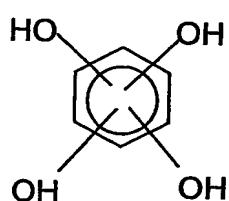
5



(3a)



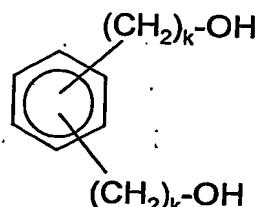
(3b)



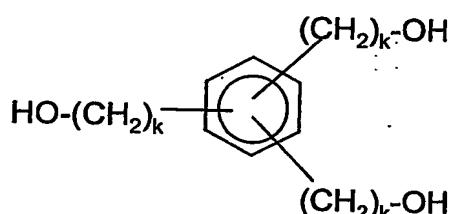
(3c)

10 worin die OH-Gruppen in beliebiger Stellung zueinander stehen können

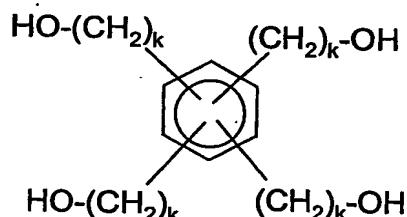
b) Hydroxyalkylbenzole



(4a)



(4b)

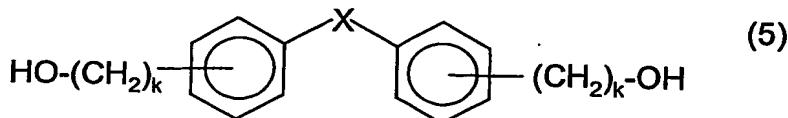


(4c)

mit k = 1 oder k = 2, wobei die Substituenten in beliebiger Stellung stehen können.

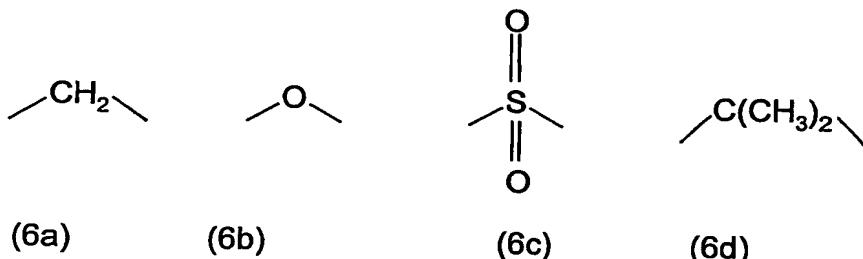
20

Beispiele für mehrkernige aromatische Verbindungen von denen R¹ abgeleitet sein kann sind solche der Formel 5



worin k für null, 1 oder 2 steht. X steht für eine Gruppe der Formeln

5



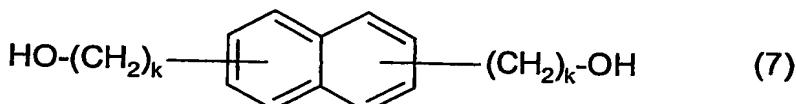
10 In den Verbindungen der Formel 5 kann jeder der Substituenten der Formel

-(CH₂)_k-OH an jedem der aromatischen Ringe einmal oder zweimal vorkommen, und

an jeder beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen.

Beispiele für kondensierte aromatische Verbindungen, von denen sich R¹ ableiten kann, sind solche der Formel 7

15



worin k für null, 1 oder 2 steht. Auch hier kann jeder der Substituenten -(CH₂)_k-OH an jedem der kondensierten Ringe einmal oder zweimal vorkommen und an jeder beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen.

20

Der Rest R¹ entsteht beispielsweise aus den vorstehend offenbarten Verbindungen der Formeln 3a bis 3c durch formale Abstraktion der OH-Gruppen oder aus den Verbindungen der Formeln 4a bis 4c, 5 und 7 durch formale Abstraktion der Substituenten der Formel -(CH₂)_k-OH.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform leitet sich R¹ von Resorcin

(1,3-Dihydroxybenzol) oder Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) ab.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit besonders niedrigem Pour Point beträgt die Summe (m+n) 2 bis 9, insbesondere 3 bis 5. Es wurde gefunden, dass

5 eine besonders hohe thermische Stabilität mit reinen Ethylenoxidaddukten erreicht wird, d.h. wenn m gleich null ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R² für einen Alkylrest mit 1 bis 10 12, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, speziell 2 bis 4 C-Atomen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch Alkoxylierung und gegebenenfalls anschließende Veretherung der Verbindungen der Formel 2, beispielsweise der Formeln 3a bis 3c, 4a bis 4c, 5 oder 7 herstellbar. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt als anionisch initiierte ringöffnende

15 Polymerisation in bekannter Weise. Dazu werden zunächst aus den Hydroxygruppen der aromatischen Initiatormoleküle, die mindestens 2 aktive H-Atome aufweisen, mit Base die entsprechenden Anionen gebildet und danach die erforderliche stöchiometrische Menge eines Alkylenoxids oder eines Alkylenoxidgemisches zudosiert.

20 Um die bevorzugten endveretherten Produkte herzustellen, bei denen R² nicht Wasserstoff ist, muss nach Abreaktion des Alkylenoxids zu den hydroxyfunktionellen aromatisch initiierten Alkylenoxidaddukten zusätzlich das entsprechende Alkylierungssagens (z.B. Alkylhalogenid oder Alkylsulfat) in der stöchiometrisch 25 erforderlichen Menge zudosiert werden. Das endalkylierte Alkylenoxidaddukt kann nach Waschen mit Wasser zur Entfernung des im letzten Reaktionsschritt entstehenden Salzes isoliert werden.

Beispiele

30

Beispiel 1

Es wurden 110 g Resorcin in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Diphenolatanion umgesetzt und das entstehende Reaktionswasser

unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Diphenolatanion durch langsame Zugabe von 352 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Resorcinpolyethoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

5 Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -44°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 8 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 30 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von
10 47,8. Der Flammpunkt lag bei 315°C.

Beispiel 2

Das Produkt aus Beispiel 1 wurde, ohne die Neutralisation mit Phosphorsäure
15 durchzuführen, nach nochmaliger Zugabe von 80 g Natriumhydroxid mit 208 g Methylchlorid für 6 Stunden bei 120°C unter Druck umgesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen Methylchlorids wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, neutralisiert und filtriert.
20 Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -44°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 10 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 45 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 2,69. Der Flammpunkt lag bei 300°C.

25

Beispiel 3

Es wurden 124 g Pyrogallol in einem Druckreaktor mit 120 g NaOH bei 140°C zum entsprechenden Triphenolatanion umgesetzt und das entstehende Reaktionswasser
30 unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Triphenolatanion durch langsame Zugabe von 616 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Pyrogallolpolyethoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -26°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 2 % Gewichtsverlust nach 20 Minuten bei 250°C und 6 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 8. Der
5 Flammpunkt lag bei 315°C.

Beispiel 4

Es wurden 110 g Resorcin in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum
10 entsprechenden Diphenolatanion umgesetzt, und das entstehende Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Diphenolatanion durch langsame Zugabe eines Gemischs von 308 g Ethylenoxid und 406 g Propylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden
15 Resorcincopolyalkoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -28°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 10 % Gewichtsverlust nach 30 Minuten bei 250°C und 23 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten. Die Auftragung der
20 Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 31. Der Flammpunkt lag bei 310°C.

Vergleichsbeispiel 1:

25 Es wurden 106 g Propylenglykol in einem Druckreaktor mit 80 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Dialkoholatanion umgesetzt und das entstehende Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Dialkoholatanion durch langsame Zugabe von 352 g Ethylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Ethoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit
30 Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -25°C. Die Untersuchung der thermischen Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab bereits 90 % Gewichtsverlust nach

30 Minuten bei 250°C und 98 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 3,4. Der Flammpunkt lag bei 245°C.

5 Vergleichsbeispiel 2:

Es wurden 118 g Butylglykol in einem Druckreaktor mit 40 g NaOH bei 120°C zum entsprechenden Alkoholatanion umgesetzt und das entstehende Reaktionswasser unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde das Alkoholatanion durch langsame

10 Zugabe eines Gemischs von 308 g Ethylenoxid und 406 g Propylenoxid im Zeitraum von 6 Stunden zum entsprechenden Butylpolyalkoxylat umgesetzt. Das Produkt wurde mit Phosphorsäure auf pH 6-7 eingestellt und filtriert.

Das Produkt zeigte einen Pourpoint von -50°C. Die Untersuchung der thermischen

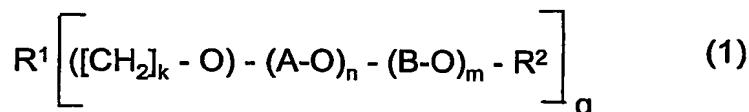
15 Stabilität mittels Thermogravimetrie ergab 90 % Gewichtsverlust nach 25 Minuten bei 250°C und 98 % Gewichtsverlust nach 100 Minuten bei 250°C. Die Auftragung der Viskosität gegen die Temperatur im Bereich 0 bis 100°C ergab eine Steigung von 1. Der Flammpunkt lag bei 245°C.

20 Tabelle 1: Ergebnisse

Nr.	Starter	EO/mol	PO/mol	PP, °C	Gewichtsverlust		$\eta(T)$	Fla.Pt.
					20 min	100 min		
1	Resorcin	8	0	-44	8 %	30 %	47,8	315
2	Resorcin	8	0	-44	10 %	45 %	2,69	300
3	Pyrogallol	14	0	-26	2 %	6 %	8	315
4	Resorcin	7	7	-28	10 %	23 %	31	310
V1	PG	8	0	-25	90 %	98 %	3,4	245
V2	BuG	7	7	-50	90 %	98 %	1	245

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



5

worin

R^1 ein aromatischer Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen

R^2 Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Aryl

A ein Ethylenrest

B ein iso-Propylenrest

k null, 1 oder 2

(n+m) eine Zahl von 3 bis 20, wobei n mindestens gleich 1 ist, und

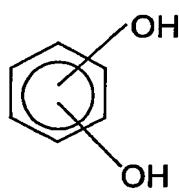
q 2, 3 oder 4 bedeuten,

15 und worin, wenn m und n beide größer als null sind, die Abfolge der Ethylen- und Propyleneinheiten statistisch ist,

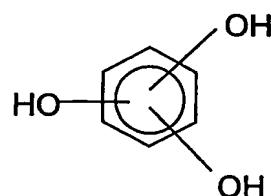
als Basisöl zur Formulierung von Schmiermitteln.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin R^1 von Verbindungen der Formeln

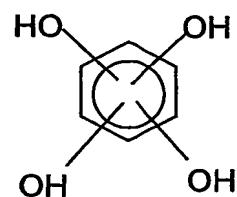
20



(3a)

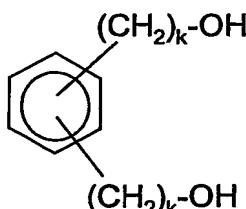


(3b)

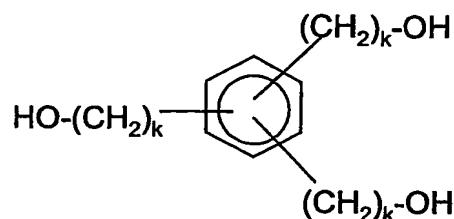


(3c)

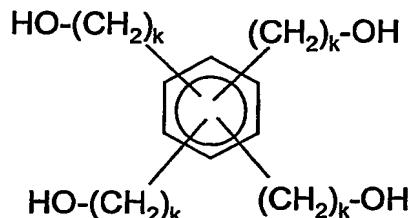
25



(4a)

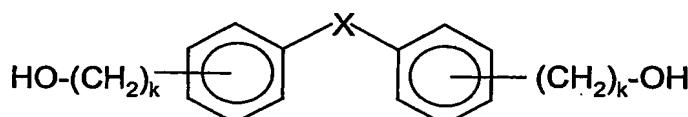


(4b)



(4c)

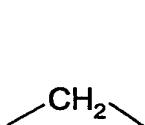
5



(5)

worin X für eine Gruppe der Formeln

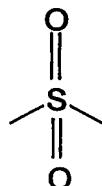
10



(6a)



(6b)

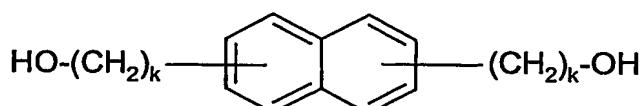


(6c)



(6d)

steht,



(7)

15

worin jeder der Substituenten $-\text{OH}$ oder $-(\text{CH}_2)_k\text{-OH}$ an einer beliebigen Position des jeweiligen Ringes stehen kann, und die Substituenten der Formel $-(\text{CH}_2)_k\text{-OH}$ an jedem der aromatischen Ringe einmal oder zweimal vorkommen können.

20

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin R¹ von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) oder Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) abgeleitet ist.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Summe (m+n) 2 bis 9 beträgt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin R² für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

10 6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin m gleich null ist.

15 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6; worin k gleich null ist.

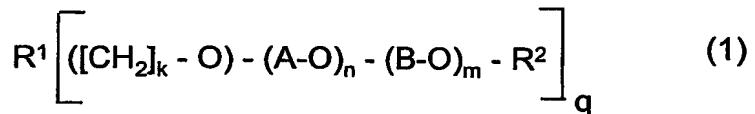
8. Verbindungen der Formel 1, worin R² für eine C₁- bis C₁₈-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppe steht.

9. Schmiermittel für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandte Anlagen, wie etwa Klimaanlagen, die zwischen 80 und 100 Gew.-% Verbindungen der Formel 1 enthalten.

Zusammenfassung

Thermisch stabile Polyalkylenglykole als Schmiermittel für Kältemaschinen

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel 1



worin

R¹ ein aromatischer Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen

R² Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl oder C₆- bis C₁₈-Aryl

A ein Ethylenrest

B ein iso-Propylenrest

k null, 1 oder 2

15 (n+m) eine Zahl von 3 bis 20, wobei n mindestens gleich 1 ist, und

q 2, 3 oder 4 bedeuten,

und worin, wenn m und n beide größer als null sind, die Abfolge der Ethylen- und Propyleneinheiten statistisch ist,

als Basisöl zur Formulierung von Schmiermitteln, sowie entsprechende Schmiermittel.